

**Publication number:** DE19606619

**Publication date:** 1997-08-28

**Inventor:** COPETE VIDAL TERESE (ES); BALAGUE BRAU EMILI (ES)

**Applicant:** HENKEL KGAA (DE)

**Classification:**

- **international:** C11D1/72; C11D3/20; C11D3/386; C11D11/00;  
C12S11/00; C11D1/72; C11D3/20; C11D3/38;  
C11D11/00; C12S11/00; (IPC1-7) B01F17/42;  
D06P1/22; D06P3/60; C11D3/386; C12S11/00;  
D06L3/00; D06M16/00; D06P5/08

- **European:** C11D1/72; C11D3/20E5; C11D3/386F; C11D11/00B4

**Application number:** DE19961006619 19960222

**Priority number(s):** DE19961006619 19960222

**Also published as:**



WO9731089 (A1)

EP0877788 (A1)

EP0877788 (A0)

EP0877788 (B1)

**Report a data error here**

**Abstract of DE19606619**

The proposal is for solid, virtually waterless preparations consisting of (a) 5 to 50 wt.% acid cellulases, (b) 10 to 20 wt.% highly ethoxylated fatty alcohol polyglycol ethers and (c) inorganic and/or organic salts to 100 wt.%. The preparations are particularly suitable for producing dyed cotton fabric, especially blue denim, with a "stonewash" effect.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENTAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 196 06 619 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 196 06 619.0  
㉑ Anmeldetag: 22. 2. 96  
㉒ Offenlegungstag: 28. 8. 97

⑤① Int. Cl.®:  
**C 11 D 3/386**  
D 08 L 3/00  
D 08 P 5/08  
D 08 M 16/00  
C 12 S 11/00  
// B01F 17/42, D08P  
1/22, 3/60

**DE 196 06 619 A 1**

⑦① Anmelder:  
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦② Erfinder:  
Copete Vidal, Teresa, Sabadell, Barcelona, ES;  
Balague Brau, Emili, Santa-Barbara, ES

⑤② Entgegenhaltungen:  
EP 06 65 324 A1  
WO 91 19 794 A1  
Chem.-Abst.: 123-231169;

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Feste, praktisch wasserfreie Zubereitungen

⑤⑦ Es werden feste, praktisch wasserfreie Zubereitungen vorgeschlagen, bestehend aus  
(a) 5 bis 50 Gew.-% sauren Cellulasen,  
(b) 10 bis 20 Gew.-% hochethoxylierten Fettalkoholpolyglycoläthern und  
(c) ad 100 Gew.-% anorganischen und/oder organischen Salzen.

Die Zubereitungen eignen sich in besonderer Weise zur Herstellung von gefärbtem Baumwollgewebe, speziell blauem Denim, mit einem "stonewash"-Effekt.

**DE 196 06 619 A 1**

## Beschreibung

## Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft feste Zubereitungen mit einem definierten Gehalt an sauren Cellulasen, ausgewählten Fettalkoholpolyglycolethern und Puffersalzen, ein Verfahren zur Erzeugung eines "stonewash"-Effektes auf gefärbtem Baumwollgewebe unter Einsatz der genannten Zubereitungen sowie deren Verwendung als Mittel zur Herstellung von gefärbten Baumwollgewebe mit "stonewash"-Effekt.

## Stand der Technik

Die Weltproduktion von Jeans beträgt jährlich mehrere Millionen Stück. Ein guter Teil dieser Menge wird einem künstlichen Alterungsprozeß unterzogen, bei dem man die Jeans zusammen mit Steinen in einer Waschlösung behandelt und dabei zwar einerseits abnutzt, gleichzeitig aber auch den Weichgriff verbessert und somit den Tragekomfort steigert. Die mit der Abnutzung verbundene statistische Auswaschung von Farbe wird im übrigen vom Verbraucher häufig gewünscht ("stonewash"-Effekt).

Natürlich stellt die Beladung von Waschmaschinen mit Steinen einen Vorgang dar, der hohe Anforderungen an den Werkstoff stellt. Auch der Umstand, daß pro Waschvorgang nur eine begrenzte Zahl von Jeans so behandelt werden können und ein nicht unbeträchtlicher Teil von ihnen bei dieser Prozedur so stark geschädigt wird, daß er für den Verkauf nicht mehr in Frage kommt, ließen es geboten erscheinen, den Vorgang statt auf mechanischem auf chemischem Wege durchzuführen. Aus dem Stand der Technik war bereit bekannt, daß Cellulasen über die Eigenschaft verfügen, blassen Indigofarbstoff von Denimfasern abzulösen. Eine Übersicht hierzu ist von N.K. Lange in C.R. 2. TRICEL Symposium, Espoo, Finnland, 1993, S. 263 erschienen.

In der Weiterentwicklung dieser Erkenntnis schlägt die Europäische Patentschrift EP-B1 0 452 393 (Cayla) ein Verfahren zum heterogenen Vorwaschen von Baumwolltextilien vor, das unter Verwendung bestimmter Cellulasen bei pH-Werten unterhalb von pH = 6 durchgeführt wird.

Aus der Europäischen Patentanmeldung EP-A2 0 307 564 (Ecolab) ist ein Verfahren zum Schaffen unterschiedlich gefärbter Bereiche von Textilien aus Cellulose durch Behandeln mit einer wässrigen Flotte bekannt, die neben Cellulasen nichtionische Tenside vom Typ der Fettalkoholethoxylyate mit bis zu 20 Ethylenoxideinheiten pro Mol Fettalkohol enthalten können.

Auch wenn es möglich ist, unter Einsatz von Produkten des Stands der Technik "stone-washed"-Jeans herzustellen, die denen nach konventioneller mechanischer Behandlung erhaltenden optisch kaum nachstehen, bleiben doch eine Reihe von Problemen ungeklärt. So lassen beispielsweise die Enzymstabilisierung und insbesondere das Staubbinderungsvermögen von Produkten gemäß der EP-A2 0 307 564 zu wünschen übrig.

Die Aufgabe der Erfindung hat somit darin bestanden, hochaktive Zubereitungen zur Erzielung eines "stonewash"-Effektes auf gefärbtem Baumwollgewebe hervorzurufen, die frei von den geschilderten Nachteilen sind.

## Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung sind feste, praktisch wasserfreie Zubereitungen, bestehend aus

- (a) 5 bis 50 Gew.-% sauren Cellulasen,
- (b) 10 bis 20 Gew.-% hochethoxylierten Fettalkoholpolyglycolethern und
- (c) ad 100 Gew.-% anorganischen und/oder organischen Salzen.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß sich Zubereitungen der genannten Art in besonderer Weise eignen, um auf gefärbtem Jeansstoff einen "stonewash"-Effekt hervorzurufen. Die Erfindung schließt die Erkenntnis ein, daß ein besonders vorteilhafter Effekt bei Temperaturen oberhalb von 50 und vorzugsweise bei 55 bis 65°C erreicht wird, also durchaus oberhalb des Aktivitätsoptimums der sauren Cellulasen. Gegenüber Produkten des Stands der Technik, die als Tenside niedrigethoxylierte Fettalkoholpolyglycolether enthalten, wird eine verbesserte Enzymstabilisierung und damit eine höhere Aktivität und ein höheres Staubbinderungsvermögen beobachtet, was es nicht nur möglich macht, den Prozeß mit einer niedrigeren Cellulasekonzentration durchzuführen, sondern auch Vorteile im Hinblick auf die Arbeitssicherheit und die Abwasserbelastung bietet.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Baumwollgewebe mit "stonewash"-Effekt, bei dem man eine wässrige Flotte, enthaltend gefärbtes Baumwollgewebe mit einer festen, praktisch wasserfreien Zubereitung, bestehend aus

- (a) 5 bis 50 Gew.-% sauren Cellulasen,
- (b) 10 bis 20 Gew.-% hochethoxylierte Fettalkoholpolyglycolethern und
- (c) ad 100 Gew.-% anorganischen und/oder organischen Salzen

behandelt.

## Saure Cellulasen

Cellulasen (1,4- $\beta$ -D-Glucan-4-glucanohydrolasen; EC 3.2.1.4) stellen Enzymkomplexe dar, die am Abbau nativer Cellulose beteiligt sind. Bei den erfindungsgemäß einzusetzenden sauren Cellulasen handelt es sich um

Enzyme, die vorzugsweise aus Kulturen von *Aspergillus*- oder *Trichoderma*-Arten hergestellt werden und ein Aktivitätsoptimum bei sauren pH-Werten im Bereich von 4 bis 6 aufweisen. Besonders bevorzugt sind saure Cellulasen, die unter der Marke Celluzyme® von der Novo Nordisk vertrieben und durch submerse Fermentation des Pilzes *Humicola insolens* hergestellt werden. Übersichten zur Wechselwirkung von Cellulasen mit Cellulose sind beispielsweise von E.Hoshino in J. Biochem 114, 230; 236 (1994), ibid. 115, 837 (1994) sowie J. Ferment. Bioeng 77, 496 (1994) zu finden. 5

#### Hochethoxylierte Fettalkoholpolyglycolether

Hochethoxylierte Fettalkoholpolyglycolether stellen bekannte nichtionische Tenside dar, die man großtechnisch durch Alkoxylierung von Fettalkoholen mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid in Gegenwart homogener oder heterogener alkalischer Katalysatoren erhält. Im Hinblick auf die Parameter Enzymstabilisierung, Aktivität und Staubbindervermögen hat sich die Auswahl dieser Komponenten als kritisch erwiesen. Besonders vorteilhaft einzusetzende Fettalkoholpolyglycolether, die die Komponente (b) bilden, folgen daher der Formel (I), 10



In der  $R^1$  für einen linearen Alkylrest mit 16 bis 22 Kohlenstoffatomen und  $n$  für Zahlen von 40 bis 100 und vorzugsweise 50 bis 80 steht. Typische Beispiele sind Anlagerungsprodukte von durchschnittlich 40 bis 100 und insbesondere 50 bis 60 Mol Ethylenoxid an technische Talgfettalkohole mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen. 15 20

#### Salze

Die Wahl der anorganischen bzw. organischen Salze ist an sich wenig kritisch. Im Hinblick auf die Stabilisierung der Cellulasen und das Staubbindervermögen haben sich jedoch Alkali- und/oder Erdalkalisulfate, -carbonate, -phosphate und -citrate besonders bewährt. Typische Beispiele sind Natriumsulfat, Kaliumsulfat, Calciumcarbonat, Natriumphosphat und Natriumcitrat. Obschon es sich selbstverständlich nicht um ein Salz handelt, kommt zudem auch Citronensäure in Betracht. Als Staubbinder können zusätzlich auch noch Polypropylen glycolether mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht im Bereich von 500 bis 5.000 eingesetzt werden. 25 30

#### Durchführung des Verfahrens

Zur Durchführung des Verfahrens werden die erfindungsgemäßen Zubereitungen in Mengen von üblicherweise 0,1 bis 10 und vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-% — bezogen auf das Baumwollgewebe — eingesetzt. Das Flottengewichtsverhältnis Baumwollgewebe zu Wasser liegt in der Regel im Bereich von 1:10 bis 1:100. Vorzugsweise wird eine Flotte bestehend aus etwa 3 bis 5 kg Jeansstoff und 50 bis 80 kg Wasser hergestellt, der man 30 bis 200 und vorzugsweise 50 bis 100 g der erfindungsgemäßen Zubereitungen zusetzt. Es empfiehlt sich, das Verfahren bei einem pH-Wert im Bereich von 4,5 bis 5,5 und bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 65, vorzugsweise 55 bis 60°C durchzuführen. Falls gewünscht, kann man zusammen mit den Zubereitungen konventionelle Wäscheweichspülmittel einsetzen. 35 40

#### Gewerbliche Anwendbarkeit

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen verleihen gefärbtem Baumwollgewebe, insbesondere blauem Den im nicht nur einen typischen "stonewash"-Effekt, sondern auch einen angenehmen Weichgriff, sie verbessern zudem also auch den Tragekomfort. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft daher die Verwendung der erfindungsgemäßen festen Zubereitungen zur Erzielung eines "stonewash"-Effektes auf gefärbtem Baumwollgewebe. 45

#### Beispiele

##### Beispiel 1

Ein Paar fabrikneuer Blue Jeans wurden in eine Waschmaschine des Typs Siemens Siewamat 3573 mit einem Fassungsvermögen von 5,5 kg Wäsche und ca. 60 l Wasser gegeben. Die Jeans wurden mit einem konventionellen, amylasehaltigen Vollwaschmittel einmal bei 40°C vorgewaschen. Anschließend wurden über den Waschmittelzulauf 50 g einer Zubereitung bestehend aus: 50 55

15 Gew.-% Celluzyme,  
15 Gew.-% Talgfettalkohol + 50 EO und  
70 Gew.-% Natriumcitrat/Citronensäure (1:1)

zugegeben. Dabei wurde die Staubbentwicklung beim Einfüllen mit "staubfrei" (+) oder "nicht staubfrei" (-) beurteilt. Die Flotte wurde 60 min bei 55°C behandelt und anschließend zweimal klargespült. Der stonewash-Effekt und der Weichgriff wurden subjektiv von einem Panel bestehend aus 6 geschulten Personen auf einer Skala von 1 (sehr deutlich bzw. sehr weich) bis 6 (kaum feststellbar bzw. hart) beurteilt. Das Ergebnis ist in Tabelle 1 zusammengefaßt. 60 65

## Vergleichsbeispiel V1

Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch anstelle des Talgfettalkohol + 50 EO ein Talgfettalkohol + 20EO eingesetzt und die Behandlung über einen Zeitraum von 60 min bei einer Temperatur von 55°C durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

## Vergleichsbeispiel V2

Vergleichsbeispiel V1 wurde wiederholt, die Behandlung jedoch nicht über einen Zeitraum von 60, sondern von 90 min durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

## Vergleichsbeispiel V3

Vergleichsbeispiel V2 wurde wiederholt, die Behandlung jedoch nicht bei einer Temperatur von 55, sondern 40°C durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

## Anwendungstechnische Ergebnisse

Beispiel	Stonewash-Effekt	Weichgriff	Staubentwicklung
1	1	1,5	+
V1	3	3	-
V2	2	2,5	-
V3	3	3	-

Das Beispiel und die Vergleichsbeispiele zeigen, daß nur bei Einsatz der erfindungsgemäßen Zubereitungen gefärbte Baumwollgewebe erhalten werden, die sich sowohl durch einen optimalen "stonewash"-Effekt als auch durch einen angenehmen Weichgriff auszeichnen. Im Gegensatz zu den Produkten des Stands der Technik sind die erfindungsgemäßen Zubereitungen beim Umfüllen praktisch staubfrei.

## Patentansprüche

1. Feste, praktisch wasserfreie Zubereitungen, bestehend aus
  - (a) 5 bis 50 Gew.-% sauren Cellulasen,
  - (b) 10 bis 20 Gew.-% hochethoxylierten Fettalkoholpolyglycolethern und
  - (c) ad 100 Gew.-% anorganischen und/oder organischen Salzen.
2. Verfahren zur Herstellung von Baumwollgewebe mit "stonewash"-Effekt, bei dem man eine wässrige Flotte, enthaltend gefärbtes Baumwollgewebe mit einer festen, praktisch wasserfreien Zubereitung, bestehend aus
  - (a) 5 bis 50 Gew.-% sauren Cellulasen,
  - (b) 10 bis 20 Gew.-% hochethoxylierten Fettalkoholpolyglycolethern und
  - (c) ad 100 Gew.-% anorganischen und/oder organischen Salzen
 behandelt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man saure Cellulasen einsetzt, die ein Aktivitätsoptimum bei einem pH-Wert im Bereich von 4,5 bis 5 aufweisen.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Fettalkoholpolyglycolether der Formel (I) einsetzt,



einsetzt, in der  $R^1$  für einen linearen Alkylrest mit 16 bis 22 Kohlenstoffatomen und  $n$  für Zahlen von 40 bis 100 steht.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man Puffersalze einsetzt, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Alkali- und/oder Erdalkalisulfaten, — phosphaten und — citraten.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die wasserfreien Zubereitungen in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-% — bezogen auf das Baumwollgewebe — einsetzt.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Behandlung der Gewebe mit einem Flottengewichtsverhältnis Baumwollgewebe zu Wasser im Bereich von 1 : 10 bis 1 : 100 durchführt.

# DE 196 06 619 A1

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Behandlung der Gewebe bei einem pH-Wert im Bereich von 4,5 bis 5,5 durchführt.

9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Behandlung der Gewebe bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 65°C durchführt.

10. Verwendung von festen Zubereitungen nach Anspruch 1 als Mittel zur Erzielung eines "stonewash"-Effektes auf gefärbtem Baumwollgewebe. 5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65